

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-274571

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 11-017535

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.01.1999

(72)Inventor : KURAMOTO MASAFUMI

(30)Priority

Priority number : 10 12260

Priority date : 26.01.1998

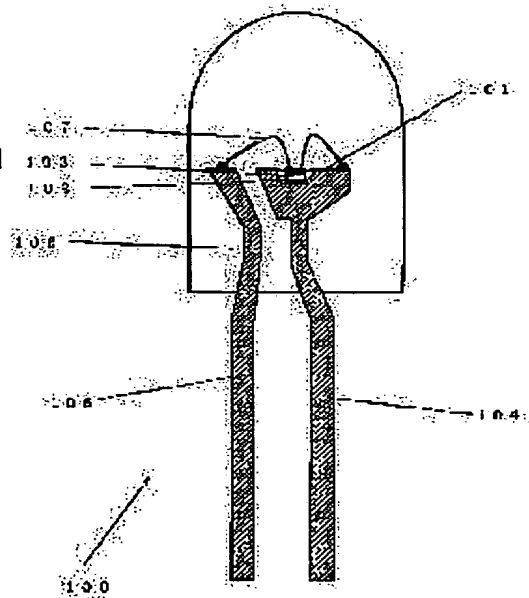
Priority country : JP

(54) SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To allow light emission from a semiconductor light emitting device at higher brightness and for longer period, wherein at least a part of light-emission wavelength from a semiconductor light emitting element is converted with a fluorescent material emitting a fluorescence.

SOLUTION: A semiconductor lightemitting element 103 fixed on a base body 104 by a mount member 101, and a fluorescent material which absorbs at least a part of a light-emission wavelength from the semiconductor light emitting element 103 and converts it into a wavelength longer than the light emission wavelength for emitting fluorescence, are provided. Here, the mount member used for the semiconductor light emitting device is epoxy resin composition comprising alicyclic epoxy resin and acid anhydride.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

12.01.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3241338

[Date of registration]

19.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

2000-01742

[Date of requesting appeal against examiner's 14.02.2000
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-274571

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 33/00

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

N

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-17535

(22) 出願日 平成11年(1999)1月26日

(31) 優先権主張番号 特願平10-12260

(32) 優先日 平10(1998)1月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 蔵本 雅史

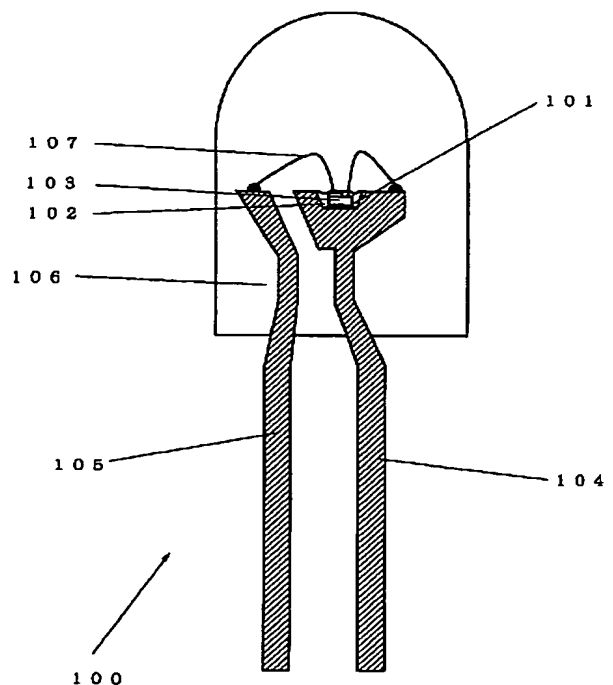
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 半導体発光装置

(57) 【要約】

【課題】半導体発光素子からの発光波長の少なくとも一部を蛍光物質により変換させて蛍光を発する半導体発光装置をより長期間かつ高輝度に発光可能とさせることにある。

【解決手段】基体104上にマウント部材101によって固定された半導体発光素子103と、半導体発光素子103からの発光波長の少なくとも一部を吸収し発光波長よりも長波長に変換して蛍光を発する蛍光物質とを有する半導体発光装置に用いられるマウント部材を脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物からなるエポキシ樹脂組成物としたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】基体(104)上にマウント部材(101)によって固定された半導体発光素子(103)と、該半導体発光素子を被覆する透光性樹脂とを有する半導体発光装置(100)であって、

前記透光性樹脂は半導体発光素子からの発光波長の少なくとも一部を吸収し該発光波長よりも長波長の蛍光を発する蛍光物質を含有すると共に前記マウント部材(101)は脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物を有する透光性エポキシ樹脂組成物であることを特徴とする半導体発光装置。

【請求項 2】少なくとも一対のリード電極(104)(105)と電気的に接続させた半導体発光素子(103)と、該半導体発光素子(103)を被覆する透光性樹脂(102)とを有する半導体発光装置であって、前記透光性樹脂(102)は半導体発光素子からの発光波長の少なくとも一部を吸収し該発光波長よりも長波長の蛍光を発する蛍光物質を含有すると共に、透光性樹脂が脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物を有する透光性エポキシ樹脂組成物であることを特徴とする半導体発光装置。

【請求項 3】前記透光性エポキシ樹脂組成物に硬化促進剤として有機カルボン酸亜鉛及び／又は亜鉛キレート化合物を含む請求項 1 又は 2 に記載の半導体発光装置。

【請求項 4】前記透光性エポキシ樹脂組成物は芳香族エポキシ樹脂が 5 wt % 以下の脂環式エポキシ樹脂組成物である請求項 1 又は請求項 2 に記載の半導体発光装置。

【請求項 5】前記半導体発光素子(103)の発光層(305)が少なくとも Ga を含む窒化物半導体であると共に前記蛍光物質がセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である請求項 1 又は請求項 2 に記載された半導体発光装置。

【請求項 6】基体上(104)に配置された半導体発光素子(103)を透光性樹脂(101)(102)によって固定させた半導体発光装置(100)であって、前記半導体発光素子の発光層(305)が 370 nm 以上 530 nm 以下に主発光ピークを発すると共に透光性樹脂は芳香族エポキシ樹脂が 5 wt % 以下の脂環式エポキシ樹脂組成物であることを特徴とする半導体発光装置。

【請求項 7】前記半導体発光素子(103)は少なくとも Ga を含む窒化物半導体である発光層(305)を介して p 型窒化物半導体(306)及び n 型窒化物半導体(304)が構成されたダブルヘテロ構造であって、同一平面側に一対の台座電極を有し、且つ一方の台座電極が透光性電極を介して半導体上に設けられ、他方が半導体上に直接設けられたことを特徴とする請求項 6 に記載の半導体発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、バックライト、照光式操作スイッチの光源、ディスプレイや各種インジケータ等に使用することができる半導体発光装置に係り、特に長期間の使用に対しても透過率を維持しつつ、高輝度に発光が可能な半導体発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】LED や LD (laser diode) 等の半導体発光素子は、小型で効率よく鮮やかな色の発光をする。また、半導体素子であるため球切れがない。駆動特性が優れ、振動や ON/OFF 点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。そのため、各種インジケータや種々の光源として利用されている。しかしながら、このような半導体発光素子は単色性のピーク波長を有するが故に白色系(白、ピンクや電球色など)の発光のみを得る場合においても、2 種類以上の半導体発光素子を利用せざるを得なかった。単色性のピーク波長を発する LED チップと蛍光物質を利用して種々の発光色を発光させる半導体発光装置として、特開平 5-152609 号公報や特開平 7-99345 号公報などに記載されたものが知られている。

【0003】これらの半導体発光装置は、発光層のエネルギーバンドギャップが比較的大きい LED チップをリードフレームの先端に設けられたカップ上などに配置する。LED チップは、LED チップが設けられたメタルステムやメタルポストとそれぞれ電気的に接続させる。そして、LED チップを被覆する樹脂モールド中などに LED チップからの光を吸収し、波長変換する蛍光体を含有させ色変換部材として形成させてある。半導体発光装置に利用するモールド部材、色変換部材の基材となる透光性樹脂やマウント部材などには、生産性、扱い易さや透光性などから種々の合成樹脂を利用することができる。これによって、LED チップからの発光波長を蛍光体によって波長変換した半導体発光装置とすることができる。例えば、LED チップからの青色系の光と、その青色系の光を吸収し補色関係にある黄色系を発光する蛍光体からの光との混色により白色系が発光可能な発光ダイオードを構成することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、蛍光物質を利用した半導体発光装置は、蛍光物質にもよるが発光層からの発光波長が短いものほど効率よく発光する傾向にある。一方、蛍光物質の利用効率を高めるため、発光波長を短いものを選択すると合成樹脂は劣化しやすくなるというトレードオフの関係にある。特に、蛍光物質を用いた半導体発光装置は半導体発光素子と接する合成樹脂が極めて劣化しやすい傾向にある。合成樹脂の劣化は発光輝度低下だけでなく色ズレや色むらを引き起こすという新たな問題をも生ずる。同様に、より高輝度、高出力な半導体発光素子が開発されるにつれ半導体発光素子近傍における透光性樹脂の経時劣化が大きな問題となる。特

に、上述の如き特定の半導体発光装置に用いられる合成樹脂は、通常問題のないと考えられる発光スペクトル（360nm以上）や使用時間においても急激に着色劣化し易い傾向にあることが分かった。そこで、本発明は上記課題を解決し、より高輝度かつ、長時間の使用環境下においても発光効率の低下が極めて少なく色ズレなどのない半導体発光装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は種々の実験の結果、高輝度かつ長時間の使用環境下における半導体発光装置の出力低下が、半導体発光素子のごく近傍に配置された封止樹脂やマウント部材の着色劣化に起因していること、及びこれらの部材を特定のエポキシ樹脂組成物とすることにより、結果的に急激な劣化を防止し信頼性の高い半導体発光装置とすることができることを見出し本発明を成すに至った。

【0006】蛍光物質を利用した半導体発光装置は、蛍光物質がない通常の半導体発光装置の場合と比し、封止樹脂やマウント部材などに照射される光の密度が極端に異なる。即ち、図2に蛍光物質を利用した半導体発光装置の模式的断面図を示す。半導体発光素子203から放出される発光波長は、そのまま全て透光性樹脂221などにより形成された色変換部材などを透過しない。

【0007】半導体発光素子203からの発光波長は半導体発光素子203近傍などに設けられた蛍光物質222を透過するものがあるものの、蛍光物質によって反射・散乱などされるものもある。これは蛍光物質と透光性樹脂との屈折率差が異なれば生じ、蛍光物質に無機系蛍光体を使用すると屈折率差が大きくなりこの傾向が強くなる。また、蛍光物質222によって変換された蛍光が等方的に放出される。さらに、半導体発光装置の光特性向上のために半導体発光素子を高反射率の材料が用いられた基体などに配置される場合、その基体によって反射される。また、各構成部材の屈折率差などによっても反射などされる場合もある。

【0008】そのため、半導体発光素子203近傍に光が部分的に密に閉じこめられる。特に、半導体発光素子203近傍の光密度が極めて高くなる。そのため、図2の斜線部に示す如く、半導体発光素子203極近傍の透光性樹脂やマウント部材などが特に劣化着色などしその着色部230の光吸収等により発光効率が急激に低下すると考えられる。同様に、より高出力且つ短波長が発光可能な半導体発光素子においても半導体発光素子を固定する透光性樹脂による劣化が顕著になる傾向がある。また、樹脂の酸化等の劣化により、黄変等の着色がなされると光が吸収されるために半導体発光素子からの光と蛍光物質からの光の混色光を放出させる半導体発光装置においては色ズレが生ずる。同様に、部分的に光が吸収されると色むらが生ずるという問題が生ずる。具体的には図3に示す如く、電流が集中して流れる領域において透

光性樹脂の部分的な劣化が顕著になる傾向にある。特に、窒化物半導体を有する半導体発光素子はほかの半導体発光素子と比べて特異な特徴があるために顕著に現れる。

【0009】本発明は、基体104上にマウント部材101によって固定された半導体発光素子103と、半導体発光素子を被覆する透光性樹脂とを有する半導体発光装置100である。特に、透光性樹脂は半導体発光素子からの発光波長の少なくとも一部を吸収し該発光波長よりも長波長の蛍光を発する蛍光物質を含有すると共にマウント部材101は脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物を有する透光性エポキシ樹脂組成物とすることで上記課題を解決するものである。これにより、半導体発光素子103と基体104との密着性を保持しつつ半導体発光素子からの発光波長、蛍光物質により反射された半導体発光素子からの発光波長、蛍光物質からの蛍光や外光により劣化しにくいマウント部材101とさせることができる。特に、半導体発光素子と基体との接着性を満たしつつ、透光性が高くマウント部材の黄変着色などによる発光輝度の低下を少なくさせることができる。また、絶縁性の高いマウント部材とさせることができる。

【0010】本発明の請求項2に記載の半導体発光装置は、少なくとも一対のリード電極104、105と電気的に接続させた半導体発光素子103と、半導体発光素子103を被覆する透光性樹脂102とを有する。特に、透光性樹脂102は半導体発光素子からの発光波長の少なくとも一部を吸収し発光波長よりも長波長の蛍光を発する蛍光物質を含有すると共に、透光性樹脂が脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物を有する透光性エポキシ樹脂組成物である。これにより、色ズレや色むらを抑制して長時間高輝度に発光可能な半導体発光装置とすることができる。

【0011】本発明の請求項3に記載の半導体発光装置は、透光性エポキシ樹脂組成物に硬化促進剤として有機カルボン酸亜鉛及び／又は亜鉛キレート化合物を含む半導体発光装置である。これにより、より長時間かつ高輝度に発光可能な半導体発光装置とすることができる。

【0012】本発明の請求項4に記載の半導体発光装置は、透光性エポキシ樹脂組成物が芳香族エポキシ樹脂が5wt%以下の脂環式エポキシ樹脂組成物である。これにより、より長時間かつ高輝度に発光可能な半導体発光装置とすることができる。

【0013】本発明の請求項5に記載の半導体発光装置は、半導体発光素子103の発光層305が少なくともGaを含む窒化物半導体であると共に蛍光物質がセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の半導体発光装置である。これにより、色むらや色ずれなく、白色光が発光可能な半導体発光装置とすることができる。

【0014】本発明の請求項6に記載の半導体発光装置

は、基体上 104 に配置された半導体発光素子 103 を透光性樹脂によって固定させた半導体発光装置 100 である。特に、半導体発光素子の発光層が 370 nm 以上 530 nm 以下に主発光ピークを発すると共に透光性樹脂は芳香族エポキシ樹脂が 5 wt % 以下の脂環式エポキシ樹脂組成物である。これによって、長時間の使用においても信頼性高く高輝度に発光可能な半導体発光装置とすることができる。

【0015】本発明の請求項 7 に記載の半導体発光装置は、半導体発光素子 103 が少なくとも Ga を含む窒化物半導体である発光層 305 を介して p 型窒化物半導体 306 及び n 型窒化物半導体 304 が構成されたダブルヘテロ構造であって、同一平面側に一对の台座電極を有し、且つ一方の台座電極が透光性電極を介して半導体上に設けられ、他方が半導体上に直接設けられる。これにより、より均一発光を長時間行うことができる半導体発光装置とすることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】図を使って、本発明の実施の形態を説明する。図 1 は、基体となるマウント・リードのカップ内に半導体発光素子として窒化物半導体からなる LED チップをマウント部材が脂環式エポキシ樹脂と酸無水物からなるエポキシ樹脂組成物でマウントさせてある。

【0017】このようなエポキシ樹脂組成物をマウント部材用に形成させる場合に、エポキシ樹脂組成物として、酸無水物、アルコール・ポリオール類、有機カルボン酸亜鉛、亜鉛キレート化合物及び脂環式エポキシ樹脂を混合したものを塗布し半導体発光素子を載せた後に硬化してある。LED チップの各電極とマウント・リード及びインナー・リードを導電性ワイヤーによって電気的に接続させる。これにより半導体発光素子を発光させることができる。

【0018】他方、マウント部材と同様のエポキシ樹脂組成物中に蛍光物質としてイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を含有させたものをカップ内に注入することにより色変換部材を形成させる。これに砲弾型のモールド部材を形成させ発光ダイオードを形成させることができる。これにより本発明のエポキシ樹脂組成物を使用し、長時間高輝度に安定した発光を得ることができる。なお、半導体発光装置として砲弾型の発光ダイオードについて述べてあるがチップタイプ LED など種々の形態がとれることは言うまでもない。以下、本発明の各構成部材について詳述する。

【0019】（マウント部材 101）本発明に用いられるマウント部材 101 は、量産性よく半導体発光素子 103 と基体 104 とを接着させると共に半導体発光素子 103 などからの発光波長による劣化を抑制するエポキシ樹脂組成物が用いられる。このようなエポキシ樹脂組成物は、脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物の他、硬化剤

や助触媒、硬化促進剤を含有させることができる。

【0020】（エポキシ樹脂）特に本発明のエポキシ樹脂は、高い透光性、高度の耐光性と絶縁性及び接着性が要求されるため着色原因となる芳香族成分を 5 wt % 以下とすることが好ましく、同時に無機塩素含有量を 1 ppm 以下、有機塩素含有量を 5 ppm 以下とすることができる脂環式エポキシ樹脂がより好ましい。特に蒸留生成され塩素成分を全く含有しないものがより好ましい。具体的には、3, 4 エポキシ-6 メチルシクロヘキシルメチルカルボキレートに代表される脂環式エポキシ樹脂を単独又は 2 種以上を混合し使用することができる。また、脂環式エポキシ樹脂を主体にヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルなどのシクロヘキサン誘導体とエピクロルヒドリンよりなるエポキシ樹脂、ビスフェノール A ジグリシジエーテルよりなる液状又は固形のエポキシ樹脂なども必要に応じ混合使用することもできる。また、芳香族エポキシ樹脂が全く含有しなくとも良い。

【0021】信頼性の高い半導体発光装置とするためには芳香族エポキシ樹脂成分を 5 wt % 以下とする芳香族エポキシ樹脂組成物がより好ましい。なお、脂環式エポキシ樹脂は芳香族エポキシ樹脂に比べ透光性が落ちるものの、本発明の如き蛍光物質を利用したものや特定波長以下を発光する半導体発光素子を利用した場合においては、劣化が極めて少ない。そのため、劣化時間を考慮したトータルの透光性は脂環式エポキシ樹脂の方が結果的に優れることとなる。また、このエポキシ樹脂に劣化を更に抑制するため、ラジカル連鎖開始防止剤、ラジカル補足剤や過酸化水素分解剤などの種々の添加剤を含有させることもできる。

【0022】（酸無水物）硬化剤として働く酸無水物は、耐光性を必要とするため非芳香族かつ炭素二重結合を化学的に有しない多塩基カルボン酸無水物の一種又は二種以上が好ましい。具体的にはヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸などが挙げられる。特に、酸無水物として硬化反応性と耐湿性のバランスの良いメチルヘキサヒドロ無水フタル酸をエポキシ樹脂 100 重量部に対し 50 から 120 重量部配合したものが好ましく、80 から 110 重量部配合したものがより好ましい。

【0023】（アルコール・ポリオール類）助触媒として働くアルコール・ポリオール類は、硬化物に可とう性を付与し剥離接着力を向上させるだけでなく後述する硬化促進剤の相溶化剤としても機能する。アルコール・ポリオール類も耐光性を要求されるため非芳香族かつ炭素二重結合を化学構造的に有しない炭素数 2 ~ 12 の直鎖型、分岐型、脂環型、エーテル基含有型のいずれかからなるアルコール・ポリオール類が好適に用いられる。具体的にはプロパノール、イソプロパノール、メチルシク

ロヘキサノール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

【0024】アルコール・ポリオール類は、硬化促進剤の相溶化剤でもあるため硬化促進剤の化学構造と配合量に影響を受けるが、エチレングリコールなどの低分子量ジオールが1から30重量部の少量配合で好ましく、5から15重量部がより好ましい。

【0025】(有機カルボン酸亜鉛) 硬化促進剤として働く有機カルボン酸亜鉛は、酸無水物硬化剤の硬化促進剤として無色透明なエポキシ樹脂硬化物とすることができるが有機カルボン酸成分により耐光性に優劣がある。有機カルボン酸亜鉛も非芳香族かつ炭素二重結合を有しない炭素数6～18の直鎖型、分岐型、エーテル基含有型のいずれかからなる脂肪酸の一種又は二種よりなる脂肪酸亜鉛が好適に用いられる。具体的にはオクチル酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。

【0026】有機カルボン酸亜鉛は、脂肪酸成分の炭素数増加と比例しエポキシ樹脂への溶解性が低下する。オクチル酸亜鉛は配合量に最も幅を有しており、また液状であるため分散溶解に時間を要さない。したがって、硬化性の観点からオクチル酸亜鉛を1から10重量部配合することが好ましい。硬化物の透光性を考慮したならば1から5重量部がより好ましい。

【0027】(亜鉛キレート化合物) 硬化促進剤として働く亜鉛キレート化合物は、亜鉛とβ-ジケトンとアルカリにより合成することができる。β-ジケトンは着色抑制効果があるものの、β-ジケトンの単独添加や多量添加は逆にエポキシ樹脂の着色原因となる。そのため亜鉛キレート化合物とすることにより安定化させ優れた耐光性・耐熱性をエポキシ樹脂に付与することができる。また、亜鉛キレート化合物はエポキシ樹脂への選択的かつ穏やかな硬化促進作用を有するため脂環式エポキシ樹脂のような低分子量モノマーを主体としても低応力接着が可能となる。β-ジケトン成分として、具体的にはアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ステアロイルベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、アセト酢酸エチル、デヒドロ酢酸などが挙げられる。

【0028】亜鉛キレート化合物は、扱い易さなどからアセチルアセトンをキレート成分としたビス(アセチルアセトナト)アqua亜鉛(2) $[Zn(C_5H_7O_2)_2(H_2O)]$ を1から10重量部配合したものが好ましく、エポキシ樹脂への溶解性を考慮したならば1から5重量部がより好ましい。このようなマウント部材101は、LEDチップ103と基板104とを接着させるためにマウント機器を用いることによって簡単に塗布などすることができる。

【0029】上記成分を適宜好適に混合したエポキシ樹脂組成物を得ることにより耐光性、耐熱性及び接着性に

優れた絶縁型マウント部材を得ることができる。なお、耐光性、耐熱性及び接着性とも各成分の化学構造と配合量により種々調節することができることは言うまでもない。また、エポキシ樹脂組成物にAg、AuやITOなどを含有させることで導電性ペーストとして使用しうることもできる。

【0030】(半導体発光素子103) 半導体発光素子103は、種々の蛍光物質222を効率良く励起できる比較的バンドエネルギーが高い半導体発光素子が挙げられる。このような半導体発光素子としては、MOCVD法やHDVPE法等により形成された窒化物半導体が好適に用いられる。窒化物半導体は、 $In_nAl_mGa_{1-n-m}N$ (ただし、 $0 \leq n$ 、 $0 \leq m$ 、 $n+m \leq 1$) を発光層として利用させてある。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

【0031】窒化物半導体を形成させる基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、窒化ガリウム系単結晶等の材料を用いることができる。結晶性の良い窒化ガリウム系半導体を量産性よく形成させるためにはサファイヤ基板を用いることが好ましく、サファイヤ基板との格子不整合を是正するためにバッファ層を形成することが望ましい。バッファ層は、低温で形成させた窒化アルミニウムや窒化ガリウムなどで形成させることができる。

【0032】窒化物半導体を使用したpn接合を有する上述とは別の半導体発光素子例として、バッファ層上に、n型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた第1のクラッド層、窒化インジウム・ガリウムで形成した活性層、p型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、p型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させたダブルヘテロ構成などが挙げられる。

【0033】なお、窒化物半導体は、不純物をドーブしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーブさせる。窒化ガリウム系化合物半導体は、p型ドーパントをドーブしただけではp型化しにくいのでp型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等により低抵抗化したp型とさせることが好ましい。

【0034】サファイヤやスピネルなど絶縁性基板を用

いた半導体発光素子の場合は、絶縁性基板の一部を除去する、或いは半導体表面側からp型及びn型用の電極面をとるためにp型半導体及びn型半導体の露出面をエッチングなどによりそれぞれ形成させる。各半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて所望の形状の各電極を形成させる。発光面側に設ける電極は、全被覆せずに発光領域を取り囲むようにパターンニングするか、或いは金属薄膜や金属酸化物などの透明電極を用いることができる。このように形成された半導体発光素子をそのまま利用することもできるし、個々に分割した半導体発光素子として使用してもよい。

【0035】個々に分割された半導体発光素子として利用する場合は、形成された半導体ウエハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後（ハーフカット）、外力によって半導体ウエハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライパーにより半導体ウエハーに極めて細いスクライプライン（経線）を例えば碁盤目状に引いた後、外力によってウエハーを割り半導体ウエハーからチップ状にカットする。このようにして半導体発光素子であるLEDチップなどを形成させることができる。本発明の半導体発光装置において半導体発光素子のスペクトルは、550nm以下の近紫外域から可視光に主発光ピークを発することで顕著な効果が生じやすく、樹脂劣化、白色系など蛍光物質との補色関係等を考慮する場合は、主発光ピークが370nm以上530nm以下であることが好ましく、400nm以上490nm以下がより好ましい。LEDチップと蛍光物質との効率をそれぞれより向上させるためには、430nm以上475nm以下がさらに好ましい。

【0036】なお、図3の如くダブルヘテロ構造の窒化物半導体は活性層305の層方向に放出される光が極めて多く、その近辺の樹脂が特に劣化されやすい傾向にある。また、透光性電極を表面に持った窒化物半導体では、図4の如く、抵抗率が透光性電極と比較して高い。そのため、透光性電極302の端面と他方の導電型電極301間の窒化物半導体に2点鎖線の如く電流が集中して流れやすい傾向にある。電流が集中して流れる近傍は他の部位に比べて顕著に発光する傾向にある。そのため、発光輝度の高い周辺（図3中に示す透光性電極上の如き斜線部位）が部分的に劣化着色する傾向にある。本発明においてはこのような窒化物半導体においても樹脂劣化を抑制して信頼性を高めることができる。

【0037】（色変換部材102）色変換部材102とは、半導体発光素子103からの光の少なくとも一部を変換する蛍光物質222が含有されるものである。色変換部材102の基材としては、LEDチップ103からの光や蛍光物質からの光を効率よく透過させると共に耐光性の良いものが好ましい。さらに、色変換部材として

働くと共にモールド材などとして兼用させる場合は、外部環境下における外力や水分等に対して強いものが好ましい。また、半導体発光素子を固定できるものが好ましい。

【0038】このような基材221の具体的材料としては、エラストマー状或いはゲル状シリコン樹脂、アモルファスフッ素樹脂、透光性ポリイミド樹脂や脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物からなるエポキシ樹脂組成物などの耐光性に優れた透光性樹脂や硝子などが好適に用いられる。なお、モールド樹脂とマウント部材とは同じものでも良いし他のものを用いても良い。しかしながら、発光ダイオードの一般的なモールド樹脂であるビスフェノールAジグリシジルエーテルを主体としたエポキシ樹脂や他のエポキシ樹脂等との密着性を考慮したならばエポキシ系樹脂がより好ましい。

【0039】また、半導体発光素子に密着する場合など半導体発光素子から強い放射光が照射される場合は芳香族成分を5wt%以下（芳香族エポキシ樹脂を全く含有しない場合も含む。）とする脂環式エポキシ樹脂組成物が好ましく、同時に無機塩素含有量を1ppm以下、有機塩素含有量を5ppm以下とすることができる脂環式エポキシ樹脂組成物がより好ましい。色変換部材に用いられる透光性樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物からなるエポキシ樹脂組成物がより好ましい。具体的には、マウント樹脂と同様に3,4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキレートに代表される脂環式エポキシ樹脂を単独又は2種以上を混合し使用することができる。このようなエポキシ樹脂組成物は本発明のマウント部材と同様のものを用いて形成させることができし、種々の配合量を変えた脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物からなるエポキシ樹脂組成物とすることもできる。

【0040】色変換部材は、LEDチップ103に直接接触させて被覆させることもできるし、透光性樹脂などを間に介して設けることもできる。この場合、耐光性の高い透光性樹脂を利用することが好ましいことは言うまでもない。また、蛍光物質222と共に着色顔料、着色染料や拡散剤を含有させても良い。着色顔料や着色染料を用いることによって色味を調節させることもできる。拡散剤を含有させることによってより指向角を増すこともできる。具体的な拡散剤としては、無機系であるチタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等や有機系であるグアナミン樹脂などが好適に用いられる。また、上述の種々の添加剤を含有させることができる。

【0041】（蛍光物質222）蛍光物質222は、半導体発光素子から放出された発光波長である可視光や紫外光を吸収し、他の長波長に変換するためのものである。したがって、半導体発光素子103に用いられる半導体発光層から発光される発光波長や半導体発光装置か

ら放出される所望の光に応じて種々ものが用いられる。特に、半導体発光素子 103 が発光した光と、半導体発光素子 103 からの光によって励起され蛍光を発する蛍光物質 222 からの光が補色関係にあるとき白色系の光を発光させることができる。

【0042】このような蛍光物質 222 として、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体、ペリレン系誘導体、銅、アルミニウムで付活された硫化亜鉛カドミウムやマンガンで付活された酸化マグネシウム・チタンなど種々のものが挙げられる。これらの蛍光物質は、1 種類で用いてもよいし、2 種類以上混合して用いてもよい。

【0043】特に、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は、ガーネット構造であるため、熱、光及び水に強く、励起スペクトルのピークが 450 nm 付近にさせることができる。なお、本発明においてセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とは、最も広義に解釈するものとして $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ のイットリウム (Y) の代わりに Lu、Sc、La、Gd、Sm から選択される少なくとも一種と置き換えることができるものである。また、アルミニウム (Al) の代わりに Ga、In、B、Tl から選択される少なくとも一種と置き換えることができるものである。

【0044】このようなセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は、発光ピークも 530 nm 付近などにあり、700 nm まで裾を引くブロードな発光スペクトルを持たせることができる。しかも、組成のアルミニウムの一部を Ga で置換することで発光波長が容易に短波長側にシフトし、また組成のイットリウムの一部を Gd で置換することで、発光波長が容易に長波長側へシフトさせることができる。このように組成を変化させることで連続的に種々の発光波長とすることができるため本発明の蛍光物質として特に好ましい。

【0045】同様に、所望に応じて発光波長を長波長や短波長側に調節させるため、イットリウムの一部を Lu、Sc、La に置換させることもできるし、アルミニウムの一部を In、B、Tl に置換させることもできる。さらに、セリウムに加えて、Tb や Cr を微量含有させ吸収波長を調整させることもできる。

【0046】セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を用いた場合は、半導体発光素子 103 と接する或いは近接して配置された放射照度として $(E_e) = 3 W \cdot cm^{-2}$ 以上 $10 W \cdot cm^{-2}$ 以下の高照射強度においても高効率に十分な耐光性を有する半導体発光装置を構成することができる。

【0047】(基体 104) 本発明に用いられる基体 104 とは、半導体発光素子 103 を配置させるものであり、半導体発光素子からの発光波長を反射して有効利用

できるものだが好ましい。したがって、マウント部材によって接着させるために十分な大きさがあればよく、所望に応じて種々の形状や材料を用いることができる。具体的には、発光ダイオードに用いられるリード端子やチップタイプ LED のパッケージなどが好適に用いられる。

【0048】基体 104 上には、半導体発光素子 103 を 1 つ配置してもよいし、2 以上配置することもできる。また、発光波長を調節させるなどために複数の発光波長を有する LED チップなどを配置させることもできる。SiC 上に形成された窒化物半導体を利用した LED チップなどを配置させる場合、接着性と共に十分な電気伝導性が求められる。また、半導体発光素子 103 の電極を導電性ワイヤーを利用して基板 104 となるリード電極などと接続させる場合は、導電性ワイヤーなどとの接続性が良いことが好ましい。

【0049】このような基体として具体的には、リード電極やパッケージなどとして、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅、銅金銀などをメッキしたアルミニウムや鉄、さらにはセラミックや種々の合成樹脂などの材料を用いて種々の形状に形成させることができる。

【0050】(導電性ワイヤー 107) 電気的接続部材である導電性ワイヤー 107 としては、半導体発光素子 103 の電極とのオーミック性、機械的接続性、電気伝導性及び熱伝導性がよいものが求められる。熱伝導度としては $0.01 cal/cm^2/cm/^{\circ}C$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.5 cal/cm^2/cm/^{\circ}C$ 以上である。また、作業性などを考慮して導電性ワイヤー 107 の直径は、好ましくは、 $\Phi 10 \mu m$ 以上、 $\Phi 45 \mu m$ 以下である。このような導電性ワイヤー 107 として具体的には、金、銅、白金、アルミニウム等の金属及びそれらの合金を用いた導電性ワイヤー 103 が挙げられる。このような導電性ワイヤー 107 は、各 LED チップ 103 の電極と、インナー・リード及びマウント・リードなどと、をワイヤーボンディング機器によって容易に接続させることができる。

【0051】(モールド部材 106) モールド部材 106 とは半導体発光素子 103 などを外部環境から保護されるために設けられるものである。そのため、色変換部材をモールド部材としてそのまま利用することもできるし、色変換部材とは別に透光性樹脂を形成しモールド部材とすることもできる。このようなモールド部材は凸レンズ状や凹レンズ形状など所望に応じて種々の形態を利用することができる。半導体発光素子と接しないモールド部材は種々の透光性樹脂を利用することができるものの、半導体発光素子と接するモールド部材と同じく本発明のマウント樹脂、色変換部材の基材と同様に脂環式エポキシ樹脂組成物を利用することが好ましい。

【0052】より具体的には、モールド樹脂を構成する透光性樹脂は芳香族成分を 5 wt % 以下 (芳香族エポキ

シ樹脂を全く含有しない場合も含む。)とする脂環式エポキシ樹脂組成物が好ましく、同時に無機塩素含有量を1ppm以下、有機塩素含有量を5ppm以下とすることができる脂環式エポキシ樹脂組成物がより好ましい。モールド部材に用いられる透光性樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物からなるエポキシ樹脂組成物がより好ましい。

【0053】具体的には、マウント樹脂等と同様に3, 4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキレートに代表される脂環式エポキシ樹脂を単独又は2種以上を混合し使用することができる。このようなエポキシ樹脂組成物は本発明のマウント部材等と同様のものを用いて形成させることができ、種々の配合量を変えた脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物からなるエポキシ樹脂組成物とすることもできる。また、各種拡散材や着色剤に加えて上述の種々の添加剤を含有させることもできる。次に、本発明における半導体発光装置について具体的に説明する。

【0054】

【実施例】(実施例1)半導体発光素子の発光層に発光ピークが450nmのIn_{0.2}Ga_{0.8}N半導体を用いた。半導体発光素子は、洗浄させたサファイア基板上にTMG(トリメチルガリウム)ガス、TMI(トリメチルインジウム)ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化物半導体を成膜させることにより形成させた。ドーパントガスとしてSiH₄とCp₂Mgを切り替えることによってn型半導体やp型半導体を形成させる。半導体発光素子の構造としてはn型窒化ガリウム半導体であるコンタクト層と、p型窒化ガリウム半導体であるクラッド層、p型窒化ガリウム半導体であるコンタクト層を形成させた。n型コンタクト層とp型クラッド層との間に厚さ約3nmであり、単一量子井戸構造とされるIn_{0.2}Ga_{0.8}Nの活性層を形成した。(なお、サファイア基板上には低温で窒化ガリウム半導体を形成させバッファ層とさせてある。また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。)エッチングによりサファイア基板上的pn各コンタクト層表面を露出させた後、スパッタリング法により各台座電極をそれぞれ形成させた。なお、p型窒化物半導体上の全面には金属薄膜を透光性電極として形成させた後に、透光性電極の一部に台座電極を形成させてある。こうして出来上がった半導体ウエハーをスクライプラインを引いた後、外力により分割させ半導体発光素子であるLEDチップを形成させた。

【0055】マウント部材は3, 4エポキシシクロメチルカルボキレートとして3, 4エポキシシクロメチル-3', 4'エポキシシクロヘキシルカルボキシレート100重量部、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸90重量部、エチレングリコール10重量部、オクチル酸亜鉛4重量部、ビス(アセチルアセトナト)アクア亜鉛(2)

2, 5重量部を混合し均一で無色透明なエポキシ樹脂組成物を用いて構成してある。

【0056】この透光性エポキシ樹脂組成物を銀メッキした銅製リードフレームの先端カップ内にシリンジディスペンサーにより、塗着しLEDチップをマウントした。これを170℃で75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させLEDチップを固定した。次に、LEDチップの各台座電極と、カップが設けられたマウントリードやインナーリードとそれぞれ金線でワイヤーボンディングし電氣的導通を取った。

【0057】一方、蛍光物質は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムと混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウムを混合して坩堝に詰め、空气中1400℃の温度で3時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させた。

【0058】また、透光性樹脂の3, 4エポキシシクロメチルカルボキレートとして3, 4エポキシシクロメチル-3', 4'エポキシシクロヘキシルカルボキシレート100重量部、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸90重量部、エチレングリコール10重量部、オクチル酸亜鉛4重量部、ビス(アセチルアセトナト)アクア亜鉛(2)2, 5重量部を混合し均一な無色透明なエポキシ樹脂組成物を用いて構成してある。

【0059】形成された(Y_{0.8}Gd_{0.2})₃Al₅O₁₂:Ce蛍光物質75重量部、エポキシ樹脂組成物100重量部をよく混合してスラリーとさせた。このスラリーをLEDチップが配置されたマウント・リード上のカップ内に0.2μl注入させた。注入後、蛍光物質が含有された樹脂を150℃120分で硬化させた。こうしてLEDチップ上に厚さ120μmの蛍光物質が含有された色変換部材を形成しLEDチップを固定させた。その後、さらにLEDチップや蛍光物質を外部的応力、水分及び塵芥などから保護する目的でモールド部材としてビスフェノールAジグリシジルエーテルを主体としたエポキシ樹脂及び酸無水物、硬化促進剤として第四級アンモニウム塩を含む透光性エポキシ樹脂を形成させた。モールド部材は、砲弾型の型枠の中に色変換部材が形成されたリードフレームを挿入し透光性エポキシ樹脂を混入後、150℃5時間にて硬化させた。

【0060】こうして白色系が発光可能な発光ダイオードを構成することができる。寿命試験として、温度25℃20mA通電、温度25℃60mA通電の各試験においても長時間にわたって、発光出力が維持できることを確認した。また、色ズレや色むらなく発光することができる。

【0061】(実施例2)半導体発光素子の発光層に青色が発光可能なIn_{0.25}Ga_{0.75}N半導体を有する窒化

物半導体素子を用いた。より具体的にはLEDチップは、洗浄させたサファイヤ基板上にTMG（トリメチルガリウム）ガス、TMI（トリメチルインジウム）ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化物半導体を成膜させることにより形成させることができる。ドーパントガスとしてSiH₄とCp₂Mgを切り替えることによってn型窒化物半導体やp型窒化物半導体となる層を形成させる。

【0062】半導体発光素子であるLEDチップの素子構造としてはサファイヤ基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドーパのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、次に発光層を構成するバリア層となるGaN層、井戸層を構成するInGaN層、バリア層となるGaN層を1セットとしGaN層に挟まれたInGaN層を5層積層させた多重量子井戸構造としてある。発光層上にはMgがドーパされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドーパされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させた構成としてある。（なお、サファイヤ基板上には低温でGaN層を形成させバッファ層とさせてある。また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。）エッチングによりサファイヤ基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いて正負各台座電極をそれぞれ形成させた。なお、p型窒化物半導体上の全面には金属薄膜を透光性電極として形成させた後に、透光性電極の一部に台座電極を形成させてある。出来上がった半導体ウエハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ半導体発光素子であるLEDチップを形成させた。このLEDチップは475nmに単色性ピーク波長を有するものであった。

【0063】表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成されるマウントリードのカップ底面上に、マウント樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用してLEDチップをダイボンズする。具体的には、先端カップ内にシリンジディスペンサーにより、脂環式エポキシ樹脂組成物を塗着しLEDチップをマウントした。これを170℃で75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させLEDチップを固定した。

【0064】なお、マウント樹脂は非芳香族エポキシ樹脂である3, 4エポキシシクロメチル-3', 4'エポキシシクロヘキシルカルボキシレート100重量部、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸90重量部、エチレングリコール10重量部、オクチル酸亜鉛4重量部、ビス（アセチルアセトナト）アクア亜鉛（2）2.5重量部を混合し均一な無色透明なエポキシ樹脂組成物を用いて構成してある。

【0065】次に、LEDチップの正負各台座電極と、マウントリード及びインナーリードとを金線によりワイ

ヤーボンディングさせ電氣的導通を取った。

【0066】続いて、主剤となる脂環式エポキシ樹脂からなる3, 4エポキシシクロメチル-3', 4'エポキシシクロヘキシルカルボキシレート100重量部、硬化剤となるメチルヘキサヒドロフタル酸無水物125重量部、助触媒として働くエチレングリコール5重量部及びベンジルトリフェニルホスホニウム臭素塩0.2重量部の割合で混合し、無色透明なエポキシ樹脂組成物を形成させた。なお、この透光性エポキシ樹脂組成物中には上述と同様に蛍光物質を含有させてある。

【0067】こうして混合されたエポキシ樹脂組成物を砲弾型の型枠であるキャスティングケース内に注入させる。上述のLEDチップがカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャスティングケース内に挿入し120℃2時間の一次硬化を行った。一次硬化後、キャスティングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒素雰囲気下において180℃5時間で二次硬化を行った。こうして発光輝度低下を抑制することができる半導体発光装置とすることができる。

【0068】（実施例3）LEDチップとして井戸層を構成するInの含有量を変化させて主発光スペクトルピークを約395nmから約495nmまで、ほぼ10nmづつ変化させた半導体発光装置を11種類を実施例2と同様に形成させる。他方、モールド樹脂、マウント部材及び色変換部材の基材として主剤となる脂環式エポキシ樹脂からなる3, 4エポキシシクロメチル-3', 4'エポキシシクロヘキシルカルボキシレート90重量部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル10重量部、硬化剤となるメチルヘキサヒドロフタル酸無水物125重量部、助触媒として働くエチレングリコール5重量部及びベンジルトリフェニルホスホニウム臭素塩0.2重量部の割合で混合させた無色透明なエポキシ樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様に半導体発光装置を形成させる。

【0069】こうして形成された発光ダイオードは短波長ほど劣化しやすかったものの実施例1とほぼ同様の特性を示す。蛍光物質を含有させない以外は同様に形成させた各半導体発光装置もその透光性電極上など部分的に透光性樹脂が劣化することなく優れた特性を有することができる。

【0070】（比較例1）マウント樹脂、色変換部材の基材及びモールド部材をビスフェノールAジグリシジルエーテル100重量部、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物90重量部、エチレングリコール5重量部、ベンジルトリフェニルホスホニウム臭素塩0.2重量部を含有させた透光性エポキシ樹脂組成物とした以外は実施例1と同様に形成された発光ダイオードを形成させる。なお、硬化条件は注型法により120℃、2時間の一時硬化後脱型し、窒素雰囲気中にて130℃で3時間二次硬化を行った。また、形成された透光性樹脂はフェノール誘導体エ

ポキシ樹脂が約 51wt%であった。こうして形成された発光ダイオードは 100 時間もたたないうちに輝度が低下し、色ズレ、色むらが生じていた。

【0071】

【発明の効果】本発明の半導体発光装置とすることにより、長時間高輝度時の使用下においても発光効率の低下が極めて少ない半導体発光装置とすることができる。また、透光性、接着性を高いレベルで維持させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明の半導体発光装置の一例を示す発光ダイオードの模式的断面図である。

【図 2】 図 2 は、半導体発光装置内における光閉じこめ作用を説明するための模式的拡大断面図である。

【図 3】 図 3 は、半導体発光素子の発光層周辺及び半導体発光素子上周辺においてモールド部材が部分的に変色していることを示す模式的部分斜視図である。

【図 4】 図 4 は、半導体発光素子において部分的に電流が集中する状態を示した模式的断面図である。

【符号の説明】

101・・・マウント部材

102・・・色変換部材

103、203・・・半導体発光素子

104・・・基板でありリード電極となるマウント・リード

105・・・リード電極となるインナー・リード

106・・・モールド部材

107・・・導電性ワイヤー

211・・・基板に配置されたマウント部材

221・・・色変換部材の透光性樹脂

222・・・蛍光物質

230・・・樹脂劣化した着色部

300・・・樹脂劣化した着色部

301・・・n型窒化物半導体上に設けられた台座電極

302・・・p型窒化物半導体上に設けられた透光性電極

303・・・透光性電極上に設けられた台座電極

304・・・n型窒化物半導体

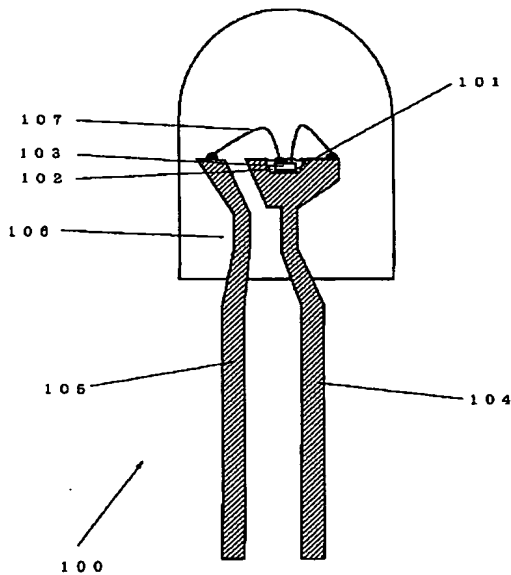
305・・・発光層

306・・・p型窒化物半導体

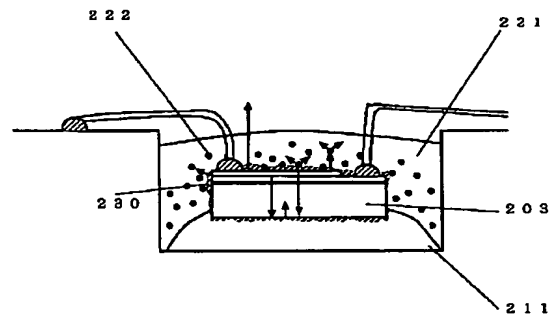
307・・・サファイア基板

308・・・バッファ層

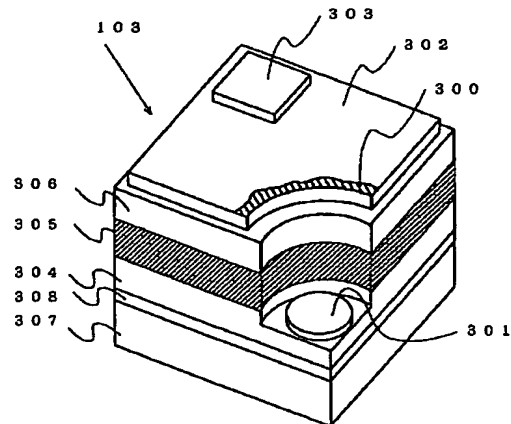
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

